⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　昭62-238337

⑤1Int.Cl.⁴　識別記号　庁内整理番号　⑬公開　昭和62年(1987)10月19日
C 22 B 11/04　7128-4K

審査請求　未請求　発明の数 2　(全4頁)

⑤4発明の名称　貴金属の回収方法

⑳特　願　昭61-80254
㉒出　願　昭61(1986)4月9日

⑦2発明者　白坂　明久　藤枝市大西町2-11-9
⑦2発明者　川中　朝一　藤枝市青南町3-5-5
⑦2発明者　堀江　広　船橋市高根台7-21-5
⑦1出願人　株式会社ニチビ　東京都中央区京橋3丁目1番2号

明　細　書

1．発明の名称

貴金属の回収方法

2．特許請求の範囲

(1).廃触媒、貴金属含有スクラップなどを原料として貴金属を回収するにあたり、原料を強酸、混酸などで溶解した高濃度の貴金属含有原液を還元法などで貴金属を析出、分離した後の希薄溶液をイオン交換繊維に通し、貴金属イオンのみ選択的に吸着させることを特徴とする貴金属の回収方法。

(2).廃触媒、貴金属含有スクラップなどを原料として貴金属を回収するにあたり、原料を強酸、混酸などで溶解した高濃度の貴金属含有原液を還元法などで貴金属を析出、分離した後の希薄溶液をイオン交換繊維に通し、貴金属イオンのみ選択的に吸着させ、次いで溶離液を流しイオン交換繊維に吸着した貴金属を溶離回収することを特徴とする貴金属の回収方法。

(3).イオン交換繊維がポリビニルアルコールを基体とする繊維より成り、官能基として1～4級アミンを有するアニオン交換繊維である特許請求の範囲第(1).(2)項記載の方法。

(4).貴金属がパラジウム、白金、金、ロジウム等の白金族金属である特許請求の範囲第(1).(2)項記載の方法。

(5).溶離液が塩酸とチオ尿素の混合液である特許請求の範囲第(2)項記載の方法。

3．発明の詳細な説明

本発明は貴金属の回収法に関するものであり、詳しくは希少の貴金属を含む酸性溶液からイオン交換繊維を使って貴金属を分離回収する方法に関するものである。

近年、貴金属資源は年々減少しつゝあるにもかかわらず、その使用量は増加する傾向をたどっている。わが国の貴金属産業は装身具、歯科材料、電子、電気、写真などの工業分野また石油化学、合成化学、自動車産業などの分野で触媒として需要が増大している。一方、原料供給は使用量とは

1/5/2007, EAST Version: 2.1.0.14

関係なく限定されているため、上記分野で使用されたスクラップ、廃触媒、合金屑などから貴金属を回収することは重要なことである。

現在、貴金属含有スクラップ材、廃触媒などから貴金属を回収する技術としては、スクラップや廃触媒を硝酸、塩酸または王水などで溶解したのち、ヒドラジンや亜硫酸などを使って還元して貴金属を沈デン物として回収する方法が一般に行われている。これは高濃度に貴金属が含まれている溶液の場合には簡単かつ安価な方法である。しかし、貴金属濃度が薄くなり、また処理液量も増加してくると使用する薬品の量も多くなるし、沈デンを得るにも困難になり、発生する水素ガスや亜硫酸ガスも多く爆発の危険性や作業環境が非常に悪くなったりするので、この方法は希薄溶液からの回収には不向きである。

この問題を解決するための方法として、希薄溶液をイオン交換樹脂に通して貴金属を回収する方法、また帯電させた担体例えば活性炭に金属イオンを電気的に保持させ、次いで逆印荷を行うことにより脱着させる方法などが提案されている。また希薄溶液を濃縮装置を使って物理的に濃縮する方法もある。しかし、イオン交換樹脂を使用する方法においては、吸着速度が遅いため高速に処理できないこと、高速に処理しようとすると装置が大型化すること、また吸着した貴金属イオンが簡単に脱離しないため、貴金属を回収するには貴金属イオンを吸着したイオン交換樹脂を焼却するという方法が採用されているので、コスト高の原因にもなったり、焼却のしにくさ、排気ガスの処理などの同題が発生したりする欠点があった。

一方、電気的に荷電させて貴金属を回収しようとする方法においては、ある種の貴金属イオンのみを含むような希薄溶液に適用する場合には非常に効果的であるが、他の金属イオン例えば鉄、コバルト、ニッケル、銅等の金属イオンが混在している場合には金属イオンに対する選択吸着性がないため、すべての金属イオンを吸着、脱着するということになり、単に濃縮作用を行っているにすぎないという欠点があった。また、物理的に濃縮する方法では、使用している酸が強い酸であるため、装置の腐食という同題からせいぜい3倍程度に濃縮するのが関一杯と云った現状であった。

本発明者らは貴金属含有量の少ない、しかも多量の他金属イオンを含む貴金属回収廃液または残液から効果的にかつ選択的に貴金属を分離回収する方法を鋭意研究した結果ある種のイオン交換繊維を使用することにより、この目的を達成することができることを見出し本発明に到達した。

以下、本発明を説明する。

一般に、貴金属合金屑、スクラップ、廃触媒などを濃硝酸、混酸、王水などで溶解した場合、貴金属は錯塩を形成し、液中では陰イオンの形態をとると云われている。それゆえ、本発明にはアニオン交換型のイオン交換繊維が好ましく用いられる。アニオン交換繊維とはイオン交換基として1～4級アミンを有する繊維状のイオン交換体で、ポリビニルアルコールを基体としたものなどである。用いられるイオン交換繊維の形態としては、微粉末、ステープル、フィラメント、紐、組物、編物、不織布と種々あるが使う方式により適宜選ぶことができる。例えば、カラムに詰めて被処理液を流す場合には微粉末状のものが好ましく用いられる。イオン交換繊維は粒状のイオン交換体に比較し単位重量当たりの表面積が格段に大きく、そのため吸着速度も大きい。粒状のイオン交換体の吸着速度を大きくするために微細化する方法がとられているが、微細にするとイオン交換速度は大きくなるが通液抵抗が大きくなる。その点、本発明で使用するイオン交換繊維は微粉末状と云っても均一な細長いものであり、カラムに詰めた場合にも、通液抵抗は小さく、しかも吸着速度は大きいと云う特徴を有している。このため通常のイオン交換樹脂に比べ10～20倍のスピードで通液することも可能である。一例をあげれば粒状イオン交換樹脂がSV 1～2 程度でしか被処理液を通液できない場合でも、本発明のイオン交換繊維の場合にはSV 30 ～40で通液しても十分な吸着特性を示すことがわかっている。

繊維にイオン交換官能基を導入する方法として

1/5/2007, EAST Version: 2.1.0.14

は、官能基を有する化合物を繊維に練り込む方法が好ましく採用される。化合物としてはポリエチレンイミンが適切である。ポリビニルアルコール水溶液（紡糸原液）にポリエチレンイミンを混合し、糸条を形成し、熱処理を施した後、ジグリシジルエーテル等で架橋、不溶化すると弱アニオン交換機能を有する繊維が得られる。またこれを4級化することにより強アニオン交換機能を有する繊維が得られる。

これらの繊維をカラムに詰め貴金属含有溶液を通液すると貴金属イオンを選択的に吸着させることができる。該溶液の酸濃度については、あまり濃厚な酸の場合にはイオン交換繊維が溶解するかもしくは著しく膨潤し、使用に耐えなくなる。耐酸性の限界としては塩酸溶液の場合で塩酸濃度で3.0～3.5 N以下、硝酸溶液の場合では3.0 N以下、王水溶液では20%以下の濃度が好ましく用いられる限界である。このことはイオン交換繊維が反応速度が早く、希薄な溶液からの回収に適していることから、酸濃度のかなり薄くなった希薄溶液を処理する使い方に合っていると云える。

イオン交換繊維をカラムに詰めて貴金属含有溶液を流すのであるが、通液速度はSV 30～40という高速で流しても十分な吸着特性を示すことが可能である。貴金属を吸着したイオン交換繊維を焼却して貴金属を回収することも可能である。しかし、貴金属を吸着したイオン交換繊維に溶離液、例えば希薄な塩酸とチオ尿素の混合溶液を流すことにより、貴金属イオンを簡単に溶離させることができ、イオン交換繊維は繰り返し貴金属の吸着に使用することができる。このように吸着―溶離―吸着―溶離と繰り返し使用でき、再生工程を必要としないことは工業的にきわめて有利であり、本発明のイオン交換繊維の大きな特徴である。また、溶離液ももとの酸に比べ非常に薄い酸を使用することができ、かつ量も少なくてすむため、効果的な濃縮が行えることになる。この溶離液からそのまゝ薬品により還元処理によって貴金属を回収することもできるし、加熱蒸発させてさらに濃縮させることもできる。この場合、溶離液の酸濃度が薄いため非常に好都合である。

以下実施例をまじえて本発明を説明するが、これに限定されないことは云うまでもない。

［実施例　1］

カット長 1.5mm、単繊維繊度 8 d、弱アニオン交換容量3.0meq/g·fiberの弱アニオン交換繊維を使用した。この繊維はポリビニルアルコール濃厚水溶液にポリエチレンイミンを対ポリビニルアルコールで30%混合し、乾式紡糸により糸条化し、熱処理をした後、エチレングリコールジグリシジルエーテルにて架橋処理を行ったものである。

被処理液として貴金属含有スクラップを王水（硝酸：塩酸＝1：4）に溶解し、NH_3、HClなどで処理し貴金属を沈デン回収した残りの溶液を使用した。この溶液のpHは0.01程度で、これには貴金属としてPt 16ppm、Pd 203ppm、その他の金属がCu 10000ppm、Fe 60ppm、Ni 50ppm、Cr 10ppm、Co 40ppm含まれていた。

弱アニオン交換繊維をnetで3 g、1.4cm 至のカラムに詰め（高さ6 cm）被処理液を2ℓ、SV30で通液し、200ml ごとに分取し、Pt、Pdの濃度を測定し（高周波プラズマ分析法）、吸着量を求めた。被処理液を通液すると白色のイオン交換繊維は貴金属を吸着して褐色に着色する。2ℓ通液後純水を 300ml流して水洗した。次いで、溶離液として0.1N-HClと 0.1M-チオ尿素の混合液 700mlを流し、100ml ごとに分取して溶離液中の Pt、Pdの濃度を測定した。溶離液を流した後のイオン交換繊維の色も元の白色にもどり、金属イオンは完全に溶離されたことを示している。溶離液中の貴金属以外の金属イオンの量を測定したところ、上記5種の金属についてはそれぞれ 0.4ppm 以下とほとんど含まれておらず、本発明のイオン交換繊維は貴金属に対して顕著な選択性を示すことが明らかになった。結果を第1表に示す。

さらに吸着された貴金属は溶離液を 200ml通液するだけでそのほとんどが溶離してしまう。これは被処理液の2ℓ分に該当するため、薄い酸溶液に濃度で10倍に濃縮されたということができ、優れた濃縮効果も示すことがわかった。

1/5/2007, EAST Version: 2.1.0.14

第1表　弱アニオン交換繊維の Pt ,Pd の吸着・溶離

工程	フラクション No.	Pt 吸着量		Pd 吸着量	
		フラクション毎の吸着量(ng)	吸着量累計(ng/3g·f)	フラクション毎の吸着量(ng)	吸着量累計(ng/3g·f)
吸着	1	2.8	2.8	40.2	40.2
	2	2.8	5.6	40.2	80.4
	3	2.8	8.4	40.1	120.5
	4	2.7	11.1	39.1	159.6
	5	2.6	13.7	34.3	193.9
	6	2.4	16.1	22.3	216.2
	7	2.2	18.3	10.4	226.6
	8	1.8	20.1	6.9	233.5
	9	1.4	21.5	3.5	237.0
	10	1.0	22.5	0	237.0
工程	フラクション No.	Pt 溶離量		Pd 溶離量	
		フラクション毎の溶離量(ng)	溶離量累計(ng/3g·f)	フラクション毎の溶離量(ng)	溶離量累計(ng/3g·f)
溶離	1	19.5	19.5	212.0	212.0
	2	2.4	21.9	22.4	234.4
	3	0.4	22.3	2.0	236.4
	4	0.1	22.4	0.3	236.7
	5	0.1	22.5	0.1	236.8
	6	0	22.5	0.1	236.9
	7	0	22.5	0.1	237.0

［実施例　2］

使用したイオン交換繊維が強アニオン交換繊維であること以外は実施例1と同様の試験をした。強アニオン交換繊維は実施例1で用いた弱アニオン交換繊維に3－クロロ，2－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを反応させ4級アミンを導入したものである。中性塩分解容量 1.6meq/g·fiber 、総イオン交換容量2.9meq/g·fiberであった。このもの、溶離液についても他金属の量を測定したが、ほとんど検出されず、貴金属に対して優れた選択性を示し、また濃縮効果を示すことがわかった。

結果を第2表に示す。

（以下余白）

第2表　強アニオン交換繊維の Pt ,Pd の吸着・溶離

工程	フラクション No.	Pt 吸着量		Pd 吸着量	
		フラクション毎の吸着量(ng)	吸着量累計(ng/3g·f)	フラクション毎の吸着量(ng)	吸着量累計(ng/3g·f)
吸着	1	2.8	2.8	40.2	40.2
	2	2.9	5.7	39.9	80.1
	3	2.9	8.6	36.6	116.7
	4	2.8	11.5	31.2	147.9
	5	2.8	14.3	26.2	174.1
	6	2.8	17.1	18.6	192.7
	7	2.8	19.9	11.1	203.8
	8	2.7	22.6	7.5	211.3
	9	2.7	25.3	3.9	215.2
	10	2.7	28.0	0.3	215.5
工程	フラクション No.	Pt 溶離量		Pd 溶離量	
		フラクション毎の溶離量(ng)	溶離量累計(ng/3g·f)	フラクション毎の溶離量(ng)	溶離量累計(ng/3g·f)
溶離	1	23.7	23.7	202.5	202.5
	2	4.2	27.9	10.7	213.2
	3	0.1	28.0	1.2	214.4
	4	0	28.0	0.4	214.8
	5	0	28.0	0.2	215.0
	6	0	28.0	0.1	215.1
	7	0	28.0	0.1	215.2

［実施例　3］

Auを $K[Au(CN)_2]$ として含有する市販の金メッキ液を薄め、Au濃度として 400ppm の溶液を準備した。この溶液 150mlを 300ml共栓付三角フラスコにとり、実施例1で使用した弱アニオン交換繊維1gを入れ、室温で2hr撹拌して繊維を取出し水洗した。試験前後の溶液の濃度からAuの吸着量を測定したところ、39mg·Au/g·fiber であった。吸着処理後の繊維を1%-KOHまたは1%-KOH＋1%-KCNの溶液 150ml中に入れ、室温で2hr撹拌後繊維を取出し試験前後の Au の濃度を測定し溶離量を求めたところ、それぞれ 34.1mg 、33.0mgとなり、溶離率はそれぞれ 87.4 %、84.6%であった。

比較のため、同様の試験を市販のキレート樹脂で行ったところ、吸着量は 14mg·Au/g·resin、溶離率は約30%であった。（溶離液　1%-KOH）。

特許出願人　　株式会社　ニチビ

1/5/2007, EAST Version: 2.1.0.14